

硫酸化フラーレンのLB膜転写条件の最適化と イオン電荷選択的電子移動反応

¹愛知教育大, ²分子研, ³総研大

○水野 雄太¹, 野村 拓夢¹, 川崎 裕介¹, 日野 和之¹, 三浦 浩治¹, 片柳 英樹^{2,3}

Preparation and optimization of the Langmuir-Blodgett films of sulfonated fullerenes and its ion-charge selective electron transfer

○Yuta Mizuno¹, Takumu Nomura¹, Yusuke Kawasaki¹, Kazuyuki Hino¹, Kouji Miura¹,
Hideki Katayanagi^{2,3}

¹ Department of Chemistry, Aichi University of Education, Japan

² Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Japan

³ Department of Structural Molecular Science, SOKENDAI, Japan

【Abstract】 Langmuir-Blodgett (LB) monolayer film electrodes of a sulfonated fullerene having a C₆ alkyl chain were fabricated. Cyclic voltammograms of redox reactions of K₃[Fe(CN)₆] and [Ru(NH₃)₆]Cl₃ were obtained using the LB film electrode as a working electrode. Redox peaks of the cationic reactant [Ru(NH₃)₆]³⁺ were observed, although those of the anionic reactant [Fe(CN)₆]³⁻ were hardly discernible. In contrast, redox peaks of both cationic and anionic reactants are observed using a bare conductive ITO glass substrate. These results clearly show that the LB film electrode has ion-charge selectivity of reactants for electron transfer.

【序】フラーレンは球状骨格を有する分子であり、分子全体に共役系が広がっていて、光物理的、電子的な特性をもつために幅広い分野で研究されてきた。中でも、フラーレンを基板に1層から数層堆積させた薄膜は、電子デバイスとしての利用が検討されている。我々はこれまでに、両親媒性のフラーレン誘導体である「硫酸化フラーレン」を合成し、この分子が気液界面に単分子膜を形成する性質を利用して、Langmuir-Blodgett(LB)法により、親水性基板上に11層膜転写することを試みてきた[1,2]。しかし、膜厚測定を行った結果、配向性をもって均一に並んでいることを確認することができなかった。さらに、フラーレンは成膜の際に凝集しやすく、その整列・配向の制御も困難であり、品質の安定性の確保の検討が不十分であった。

今回、LB法によって引き続き11層膜転写を行い、転写方向・速度などの膜転写最適条件の検討を試み、基板に転写された膜が均一であることを確認できた。ところが、11層膜転写を行っても1層分しか膜転写されなかったことから、1層膜転写に集中することにした。本研究では、1層膜転写したITOガラス基板を用いて2種類の金属錯体のサイクリック・ボルタンメトリー(CV)測定を行った。アニオン性鉄錯体K₃[Fe(CN)₆]およびカチオン性ルテニウム錯体[Ru(NH₃)₆]Cl₃の酸化還元反応を調べることによって、被覆された硫酸化フラーレンの電子移動を調べることを目的とした。

【実験】硫酸化フラーレンの合成は以下のように行った。まず、クロロ酢酸と対応するヒドロキシアルキルアミンを縮合させ、フラーレンとパラホルムアルデヒドを加えて加熱還流し、N-(n-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン(C₆₀NC_nOH)を合成した。

次に、 $C_{60}NC_nOH$ をピリジン中でクロロスルホン酸と作用させることで N -(n -ヒドロキシアルキル)- O -スルホン酸($C_{60}NC_nOSO_3H$)を合成した。本実験では $n=6$ (C6)を試料として用いた。

π -A 曲線の測定および LB 薄膜の作製は、市販のラングミュアトラフを利用した。下層には 20 °C の純水を用いた。トラフの水面に試料溶液を展開して Langmuir 膜(L 膜)を形成させ、トラフに付属するバリアを移動させて L 膜の面積を変化させながら表面圧測定することにより、その π -A 曲線を測定した。膜転写は、L 膜の表面圧を一定に保ちながら行った。基板の転写開始方向については、水中から大気中へと、大気中から水中への 2 通り、転写速度については、2.5 mm/min, 5.0 mm/min および 7.5 mm/min の 3 通り、待機時間については、0 または 1 分の 2 通りの条件を設定し、検討した。作製した LB 膜は、膜厚測定により均一さを評価した。これらの実験で求められた最適条件で 1 層膜転写を行った ITO ガラス基板を作用電極として、アニオン性鉄錯体 $K_3[Fe(CN)_6]$ およびカチオン性ルテニウム錯体 $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ に対して CV 測定を行った。

【結果・考察】 11 層膜転写した基板の膜厚測定を行った結果、約 2 nm の膜が均一に堆積していた。膜転写の最適条件は、転写開始方向：水中から大気中へ、転写速度：7.5 mm/min, 待機時間：1 分と分かった。ここで、2 nm の膜厚は硫酸化フラーレン 1 分子分の大きさである。このことから、2 層目以降の膜は堆積してもすぐに剥がれ落ちると考えられた。

図 1 に 1 層膜転写により作製した LB 膜の膜厚プロファイルを示す。確かに 2 nm の膜厚で均一に堆積していることが分かった。1 層膜転写した ITO ガラス基板を用いて、アニオン性鉄錯体およびカチオン性ルテニウム錯体の CV 測定を行った。点線は何も被覆していない ITO 電極、実線は硫酸化フラーレン LB 膜で被覆した ITO 電極を用いた場合の酸化還元反応を示す。アニオン性鉄錯体の場合は、基板を膜で被覆していないときは酸化還元ピークを示し、被覆したときは酸化還元ピークをほとんど示さなかった。これに対して、カチオン性ルテニウム錯体の場合は、どちらの基板でも酸化還元ピークを示した。

このことから、硫酸化フラーレン LB 膜は、アニオン性錯体に対して電子移動を阻害し、カチオン性錯体に対して電子移動を媒介する、イオン電荷選択的な電子移動反応を示すことが考えられた。

【参考文献】

- [1] P. Wang *et al.* *Thin Solid Films.* **327**, 96 (1998).
 [2] J. Pazinato *et al.* *Electrochimica Acta.* **153**, 574 (2015).

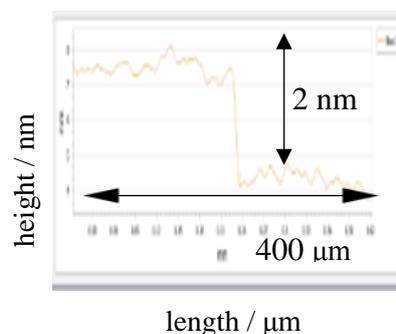


Fig. 1. Film thickness profile of the monolayer.

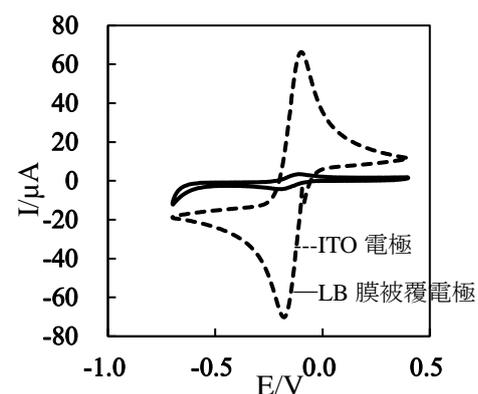


Fig. 2. Cyclic voltammograms of $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

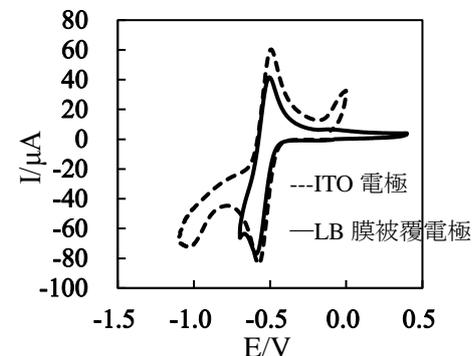


Fig. 3. Cyclic voltammograms of $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$.